

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010525066

WPI Acc No: 1996-022019/199603

XRAM Acc No: C96-007663

XRPX Acc No: N96-018273

Toner for developing electrostatic images - contains specified ester wax,
and has low temp. fixability and good offset, colour mixing and
transparency properties

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: CHIBA T; HAYASE K; INABA K; ISHIYAMA T; NAKAMURA T

Number of Countries: 015 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 686880	A1	19951213	EP 95108252	A	19950530	199603	B
AU 9520384	A	19951207	AU 9520384	A	19950530	199605	
CA 2150419	A	19951201	CA 2150419	A	19950529	199613	
JP 8050368	A	19960220	JP 95130604	A	19950529	199617	
AU 677517	B	19970424	AU 9520384	A	19950530	199725	
US 5635325	A	19970603	US 95452344	A	19950526	199728	
CN 1117600	A	19960228	CN 95107313	A	19950531	199742	
SG 49550	A1	19980615	SG 95518	A	19950525	199836	
CA 2150419	C	19990706	CA 2150419	A	19950529	199946	
EP 686880	B1	19991013	EP 95108252	A	19950530	199947	
DE 69512706	E	19991118	DE 612706	A	19950530	200001	
			EP 95108252	A	19950530		
ES 2138110	T3	20000101	EP 95108252	A	19950530	200008	
KR 143796	B1	19980817	KR 9514104	A	19950531	200022	
JP 3287733	B2	20020604	JP 95130604	A	19950529	200240	

Priority Applications (No Type Date): JP 94139665 A 19940531

Cited Patents: DE 2644850; US 5225303

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 686880	A1	E	38	G03G-009/087	
Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL					
AU 9520384	A			G03G-009/093	
CA 2150419	A			G03G-009/08	
JP 8050368	A		22	G03G-009/08	
AU 677517	B			G03G-009/093	Previous Publ. patent AU 9520384
US 5635325	A		20	G03G-013/16	
CN 1117600	A			G03G-009/08	
SG 49550	A1			G03G-009/08	
CA 2150419	C	E		G03G-009/08	
EP 686880	B1	E		G03G-009/087	
Designated States (Regional): CH DE ES FR GB IT LI NL					
DE 69512706	E			G03G-009/087	Based on patent EP 686880
ES 2138110	T3			G03G-009/087	Based on patent EP 686880
KR 143796	B1			G03G-009/08	
JP 3287733	B2		22	G03G-009/08	Previous Publ. patent JP 8050368

Abstract (Basic): EP 686880 A

A toner for developing electrostatic images comprises (a) a binder resin, (b) a colourant and (c) an ester wax. The ester wax is present in the amt. 3-40 pts. wt. per 100 pts. wt. binder, and comprises ester cpds. of formula R1-COO-R2 (I) (where R1 and R2 = 15-45 C hydrocarbon gp). The wax contains 50-95 wt. % of ester cpds. with an identical no. of total C atoms.

Also claimed is an image forming method involving (a) developing an electrostatic image with the above toner, (b) transferring the toner

image either directly or indirectly to a transfer-receiving material, and (c) heat and pressure fixing the image.

Most pref. R1 is linear 15-45 C alkyl and R2 is linear 15-44 C alkyl. The ester wax has a m. pt. of most pref. 55-85 deg. C, a hardness of 0.5-5.0, a Mw of 200-2000 and a Mn of 150-2000. The ester wax is present in the amt. 5-35 pts. wt. per 100 pts. wt. of binder, and contains 55-95 wt. %, esp. 60-95 wt. % of cpds. with an identical no. of C atoms. More pref. the wax contains 80-95 wt. %, esp. 90-95 wt. %, of ester cpds. with a total no of C atoms which is plus or minus 2 the identical no.

USE - Toner for electrophotography and electrostatic recording, esp. for prepn. of OHP sheets.

ADVANTAGE - The toner has low-temp. fixability, good antiblocking, colour mixing and high temp. offset characteristics, and gives images with very good clarity.

Abstract (Equivalent): US 5635325 A

A toner for developing electrostatic images comprises at least a binder resin, a colourant and an ester wax; wherein the ester wax is contained in 3-40 wt. parts per 100 wt. parts of the binder resin, the ester wax comprises ester compounds represented by a formula of R1-COO-R2, wherein R1 and R2 independently denote a hydrocarbon group of 15-45 carbon atoms, and the ester wax contains 50-95 wt. % thereof of ester compounds having an identical number of total carbon atoms.

Dwg.1/4

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; SPECIFIED; ESTER; WAX; LOW; TEMPERATURE; FIX; OFFSET; COLOUR; MIX; TRANSPARENT; PROPERTIES

Derwent Class: A89; E17; G08; P84

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087; G03G-009/093; G03G-013/16

International Patent Class (Additional): G03G-009/097; G03G-013/00;

G03G-013/01; G03G-013/20; G03G-015/08; G03G-015/18

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E10-G02; G06-G05; G06-G08B; G06-G08C

Chemical Fragment Codes (M3):

01 J0 J011 J2 J271 M220 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M281
M320 M416 M620 M781 M903 M904 Q348 R024 9603-A7201-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D87 F41 F89; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18
D31 D51 D53 D58 D76 D88; S9999 S1490 S1478 S1456; H0022 H0011;
L9999 L2528 L2506; P1741 ; P0088

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; Q9999 Q8253 Q8173;
B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4397 B4240; B9999 B4262 B4240;
K9847-R K9790; B9999 B5209 B5185 B4740

003 018; C999 C293

<02>

001 018; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37
F35 E00 E21; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83
F47; P0953 P0839 P0964 H0260 F34 F41 D01 D63; H0293; M9999 M2153-R;
M9999 M2200; H0022 H0011; P0055; S9999 S1490 S1478 S1456; K9734

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; Q9999 Q8253 Q8173;
B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B4397 B4240; B9999 B4262 B4240;
K9847-R K9790; B9999 B5209 B5185 B4740

003 018; K9734

004 018; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76
D93 F32 F30; H0226

Generic Compound Numbers: 9603-A7201-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-50368

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 2 月 20 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/087 15/08		5 0 7 L		
			G 0 3 G 9/ 08	3 6 5 3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 22 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-130604

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 29 日

(31) 優先権主張番号 特願平6-139665

(32) 優先日 平 6 (1994) 5 月 31 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

(72) 発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(72) 発明者 石山 孝雄

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(72) 発明者 早瀬 堅悟

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤノ
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

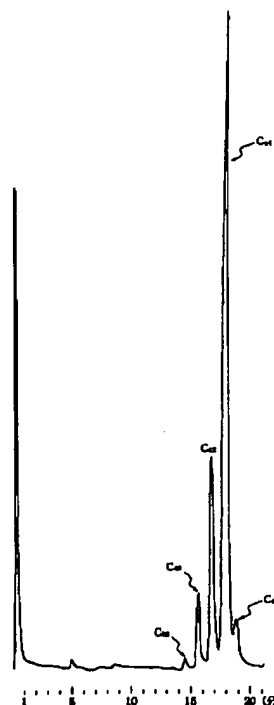
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、OHPフィルムの定着画像の透過性に優れ、定着性及び耐オフセット性に優れているトナー及び該トナーを使用する画像形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びエステルワックスを含有している静電荷像現像用トナーであり、該エステルワックスは、該結着樹脂 100 重量部当り 3 ~ 40 重量部含有されており、該エステルワックスは、下記式 R₁ - COO - R₂ (式中、R₁ 及び R₂ は炭素数 15 ~ 45 を有する炭化水素基をそれぞれ示す。) で示されるエステルワックス化合物を含有しており、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が 50 ~ 95 重量% エステルワックスに含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びエステルワックスを含有している静電荷像現像用トナーであり、

該エステルワックスは、該結着樹脂100重量部当り3～40重量部含有されており、

該エステルワックスは、下記式、



〔式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。〕で示されるエステル化合物を含有しており、

トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50～95重量%エステルワックスに含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 R_1 は、飽和炭化水素基である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 R_1 は、アルキル基である請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 R_2 は、飽和炭化水素基である請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 R_2 は、アルキル基である請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 R_1 は、炭素数15～45の直鎖状アルキル基であり、 R_2 は炭素数16～44の直鎖状アルキル基である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 エステルワックスは、結着樹脂100重量部当り5～35重量部含有されている請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 エステルワックスは、重量平均分子量(Mw)200～2000を有し数平均分子量(Mn)150～2000を有している請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 エステルワックスは、トータルの炭素数が同一のエステル化合物を55～95重量%含有している請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 エステルワックスは、トータルの炭素数が同一のエステルワックスを60～95重量%含有している請求項9に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 エステルワックスは、一番多く含有されているエステル化合物のトータルの炭素数の±2の炭素数を有するエステル化合物をトータルで80～95重量%含有している請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 エステルワックスは、一番多く含有されているエステル化合物のトータルの炭素数の±2の炭素数を有するエステル化合物をトータルで90～95重量%含有している請求項11に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 結着樹脂は、THF可溶分の数平均分

2

子量(Mn)が5000～1,000,000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2～100である請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 エステルワックスは、結着樹脂で内包化されている請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 着色剤がシアン着色剤、マゼンタ着色剤又はイエロー着色剤である請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 トナーはトナー粒子で形成され、該トナー粒子は重合性単量体、着色剤、エステルワックス及び重合開始剤を少なくとも含有する単量体組成物から水相中で直接的に生成されたものである請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 トナーは形状係数SF-1が100～160である請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 トナーの形状係数SF-1が100～150である請求項17に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】 トナーは重量平均径が3～8 μ mであり、個数変動係数が35%以下である請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 静電荷像保持体に静電荷像を形成し、静電荷像をトナーで現像して静電荷像保持体上にトナー像を形成し、

静電荷像保持体からトナー像を中間転写体を介して、又は、中間転写体を介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する画像形成方法であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びエステルワックスを含有しており、

該エステルワックスは、該結着樹脂100重量部当り3～40重量部含有されており、

該エステルワックスは、下記式、



〔式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。〕で示されるエステル化合物を含有しており、

トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50～95重量%エステルワックスに含有されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項21】 転写材上のトナー像は、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択されるトナーを少なくとも二種以上有している請求項20に記載の画像形成方法。

【請求項22】 R_1 は、飽和炭化水素基である請求項20に記載の画像形成方法。

【請求項23】 R_1 は、アルキル基である請求項22

3

に記載の画像形成方法。

【請求項24】 R_2 は、飽和炭化水素基である請求項20乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 R_2 は、アルキル基である請求項24に記載の画像形成方法。

【請求項26】 R_1 は、炭素数15～45の直鎖状アルキル基であり、 R_2 は炭素数16～44の直鎖状アルキル基である請求項20に記載の画像形成方法。

【請求項27】 エステルワックスは、結着樹脂100重量部当り5～35重量部含有されている請求項20乃至26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 エステルワックスは、重量平均分子量(Mw)200～2000を有し数平均分子量(Mn)150～2000を有している請求項20乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 エステルワックスは、トータルの炭素数が同一のエステル化合物を55～95重量%含有している請求項20乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 エステルワックスは、トータルの炭素数が同一のエステルワックスを60～95重量%含有している請求項29に記載の画像形成方法。

【請求項31】 エステルワックスは、一番多く含有されているエステル化合物のトータルの炭素数の±2の炭素数を有するエステル化合物をトータルで80～95重量%含有している請求項20乃至30のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 エステルワックスは、一番多く含有されているエステル化合物のトータルの炭素数の±2の炭素数を有するエステル化合物をトータルで90～95重量%含有している請求項31に記載の画像形成方法。

【請求項33】 結着樹脂は、THF可溶分の数平均分子量(Mn)が5000～1,000,000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2～100である請求項20乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項34】 エステルワックスは、結着樹脂で内包化されている請求項20乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 着色剤がシアン着色剤、マゼンタ着色剤又はイエロー着色剤である請求項20乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 トナーはトナー粒子で形成され、該トナー粒子は重合性単量体、着色剤、エステルワックス及び重合開始剤を少なくとも含有する単量体組成物から水相中で直接的に生成されたものである請求項30乃至35のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項37】 トナーは、形状係数SF-1が100～160である請求項20乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

4

【請求項38】 トナーの形状係数SF-1が100～150である請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項39】 トナーは重量平均平均径が3～8 μ mであり、個数変動係数が35%以下である請求項20乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成されたトナー像を加熱加圧定着法により転写材に良好に定着し得る静電荷像現像用トナー及び該トナーを使用する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、提案されているフルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写体を用い各感光体上にそれぞれ形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を4回実施することでフルカラー画像を得る方法が一般的に利用されている。

【0003】これらフルカラー用複写機に登載されるトナーとしては、色再現性の向上やオーバーヘッドプロジェクター(OHP)画像の透明性を損なうことなく加熱加圧定着工程で各トナーが十分混色することが必要である。一般の白黒複写機用黒トナーと較べフルカラー画像用トナーは、シャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が好ましい。しかしながら、通常シャープメルト性結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。一般の白黒複写機用黒トナーは、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報に提案されている。しかしながら、フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性やOHP用シートの材質との屈折率の違いのためOHPで透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる。

【0004】この問題を解決するため、造核材をワックスと併用することでワックスの結晶性を低下させる方法が、特開平4-149559号公報、特開平4-107467号公報に提案されている。更に結晶化度の低いワックスを用いる方法が特開平4-301853号公報、特開平5-61238号公報に提案されている。比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワックスがあり、モンタン系ワックスの使用が、特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、

特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報、特開平1-238672号公報に提案されている。しかしながら、これらのワックスは、OHPでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てが十分満足されるものではない。このため通常のカラートナーでは離型剤を極力添加せずに加熱定着ローラーへシリコンオイルやフッ素オイルの如きオイルを塗布せしめ耐高温オフセット性の向上とOHPでの透明性を図っている。しかしながら、このようにして得られた定着画像は、その表面に余分のオイルが付着している。オイルが感光体に付着して汚染したりオイルが定着ローラーを膨潤し、定着ローラーの寿命を短くする場合がある。定着画像上へのオイルスジを発生させないため、オイルを均一に且つ定量的に定着ローラー表面上に供給する必要性が有り、定着装置が大型化する傾向にある。

【0005】そのため、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、さらに、定着画像の透明性に優れているトナーが要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナー及び画像形成方法を提供するものである。

【0007】本発明の目的は、OHPでの透明性が良好で且つ耐高温オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0008】本発明の目的は、低温定着性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

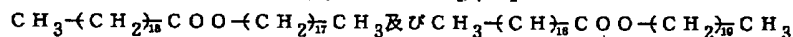
【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びエステルワックスを含有している静電荷像現像用トナーであり、該エステルワックスは、該結着樹脂100重量部当り3~40重量部含有されており、該エステルワックスは、下記式、



〔式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15~45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。〕で示されるエステル化合物を含有しており、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50~90重量%エステルワックスに含有されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0011】さらに、本発明は、静電荷像保持体に静電荷像を形成し、静電荷像をトナーで現像して静電荷像保持体上にトナー像を形成し、静電荷像保持体からトナー*



が約0.6重量%含有され、トータルの炭素数が40であるエステル化合物

*像を中間転写体を介して、又は、中間転写体を介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を加熱加圧定着する画像形成方法であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びエステルワックスを含有しており、該エステルワックスは、該結着樹脂100重量部当り3~40重量部含有されており、該エステルワックスは、下記式、



〔式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15~45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。〕で示されるエステル化合物を含有しており、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50~95重量%エステルワックスに含有されていることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0012】本発明のトナーにおいて、トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させ、OHPフィルムにおける定着カラー画像の良好な透明性を得るために、下記式、



〔式中、 R_1 及び R_2 は炭素数15~45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。〕で示されるエステル化合物を含有しており、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が50~95重量%（ワックス基準）含有されているエステルワックスが配合されている。

【0013】トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、下記に説明するガスクロマトグラフィー法によって測定することができる。

【0014】ガスクロマトグラフィー法（GC法）は、GC-17A（島津製作所製）を用い測定される。試料は、予めトルエンに1重量%濃度で溶解させた溶液を1 μ lをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、0.5mm径 \times 10m長のUltra Alloy-1（HT）を用いる。カラムは初め40℃から40℃/min.の昇温スピードで200℃迄昇温させ、更に15℃/min.で350℃迄昇温させ、次に7℃/min.の昇温スピードで450℃迄昇温させる。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流す。化合物種の同定は、別途炭素数が既知のアルカンを注入し同一の流出時間同士を比較することやガス化成分をマススペクトマトグラフィーに導入することで構造を同定する。エステル化合物の含有量はクロマトグラムの総ピーク面積に対するピーク面積の比を求めることで算出する。

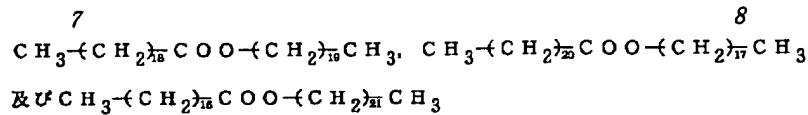
【0015】エステルワックスのクロマトグラムの一例を図3に示す。図3からトータルの炭素数が38であるエステル化合物

【0016】

【外1】

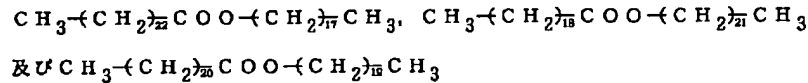
【0017】

【外2】



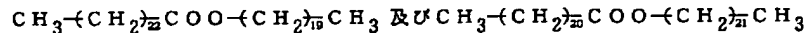
が約5.8重量%含有され、トータルの炭素数が42で * 【0018】

あるエステル化合物 * 【外3】



が約19.0重量%含有され、トータルの炭素数が44 ※ 【0019】

であるエステル化合物 ※10 【外4】



が約72.9重量%含有され、トータルの炭素数が46
であるエステル化合物

【0020】

【外5】



が約1.7重量%含有されていることが知見される。測定に用いられたエステルワックスにおいては、トータルの炭素数が44であるエステル化合物

【0021】

【外6】



が主成分として約72.6重量%含有されていることが確認されている。

【0022】本発明に用いられるエステルワックスは、高級アルコール成分と同じく高級カルボン酸成分から合成されるのが一般的である。これら高級アルコールや高級カルボン酸成分は、通常天然物から得られることが多く一般的には、偶数の炭素数を有する混合物から構成されている。これら混合物をそのままエステル化した場合、目的とするエステル化合物の他に各種の類似構造物を持つ副生成物を副生するために、トナーの各特性に悪影響を及ぼしやすい。そのため原材料や生成物を溶剤抽出や減圧蒸留操作を用いて精製することで、本発明で使用するエステルワックスを得ることができる。ガスクロマトグラフィー法による測定において、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量が50重量%未満の場合においては、複雑な結晶多形や凝固点降下のため、主としてトナーの耐ブロッキング特性や現像特性に弊害を及ぼす原因の1つとなりやすい。具体的には一成分現像方法を用いた場合には、現像スリーブ表面にトナーの融着が生じやすく、結果として画像上にスリーブ周方向で縦スジ状の画像欠陥が発生しやすい。二成分現像方法を用いた場合においても、キャリア粒子や感光体表面にエステルワックスに起因するフィルミングが生じやすく、トナーの摩擦帯電量が低下し、十分な摩擦帯電量を継続して得ることが困難である。

【0023】トータルの炭素数が同一のエステル化合物は、好ましくは55~95重量%、さらに好ましくは60~95重量%エステルワックスに含まれていること 50

が、カラートナー像の透光性及び所定の色調を維持する上で良い。さらに、エステルワックスに一番多く含有されているエステル化合物のトータルの炭素数の±2の炭素数を有するエステル化合物の総含有量が好ましくは80~95重量%、より好ましくは90~95重量%であることが良い。

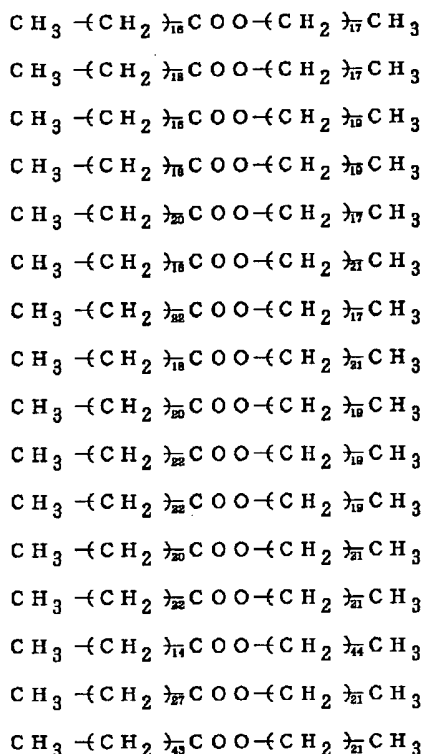
【0024】最も好ましくは、トータルの炭素数が44であるエステル化合物 $\text{R}_1'-\text{COO}-\text{R}_2'$ （式中、 R_1' 及び R_2' は炭素数15~45の直鎖状長鎖アルキル基を示す）が50~95重量%エステルワックスに含まれているのが良い。

【0025】本発明でエステルワックスを構成するエステル化合物 $\text{R}_1-\text{COO}-\text{R}_2$ としては、 R_1 及び/又は R_2 が飽和炭化水素基（より好ましくはアルキル基、さらに好ましくは直鎖状のアルキル基）である化合物が好ましい。特に、 R_1 が炭素数15~45の直鎖状のアルキル基であり、 R_2 が炭素数16~44の直鎖状のアルキル基であるエステル化合物が好ましい。例えば、以下のエステル化合物が挙げられる。

【0026】

【外7】

9



【0027】エステル化合物 $R_1-\text{COO}-R_2$ を有するエステルワックスはASTM D3418-8に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク(main peak)値の温度(以下、「融点」と称す)が40~90℃(より好ましくは、55~85℃)であることがトナーの低温定着性、耐オフセット性の点で好ましい。

【0028】融点が40℃未満であるエステルワックスは、エステルワックスの自己凝集力が弱く、結果として耐高温オフセット性が低下するので好ましくない。

【0029】一方、融点が90℃を超えるエステルワックスは、トナーの定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となり混色性が低下することから好ましくない。更に直接重合方法によりトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で良好に造粒及び重合を行うためには融点が高いと造粒中にエステルワックスが析出してきて粒度分布のシャープな造粒が困難になるため好ましくない。

【0030】ASTM D3418-8に準ずる測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/min.で測定を行う。

【0031】本発明に用いられるエステルワックスは、硬度0.5~5.0を有するものが好ましい。エステルワックスの硬度は直径20mmφで厚さが5mmの円筒

10

形状のサンプルを作製した後、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計(DUH-200)を用いビッカース硬度を測定した値である。測定条件は、0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/秒の条件で10μm変位させた後15秒間保持し、得られた打痕形状を測定しビッカース硬度を求める。硬度が0.5未満のエステルワックスでは定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット効果が低下しやすいので好ましくない。他方、5.0を超える場合ではトナーの保存安定性が低下し、エステルワックス自身の自己凝集力も小さいため耐高温オフセットが低下する。

【0032】エステルワックスの重量平均分子量(Mw)は200~2000が好ましく、数平均分子量(Mn)は150~2000であることが好ましく、より好ましくはMwが300~1000が好ましく、Mnは250~1000であることが好ましい。Mwが200未満であり、Mnが150未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。Mwが2000を超え、Mnが2000を超える場合には、エステルワックス自体の結晶性が発現しやすく、透明性が低下する傾向にある。

【0033】ワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0034】(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

【0035】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0036】エステルワックスの添加量は、両面定着画像を得る場合を考慮すると、結着樹脂100重量部あたり3~40重量部使用する。両面定着方法は、予め一旦転写紙の表面に定着像を形成し、次に転写紙の裏面に更に画像を形成する方法である。この際一旦定着させた表面定着画像が再度定着器を通過するため、よりトナーの耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、比較的多いエステルワックスを添加することが好ましい。3重量部未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す傾向がある。40重量部を超える場合は、トナーの製造時に、粉碎法による製造においては装置内の融着が発生しやすく、また、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士

生じやすい。さらに、40重量部を超える場合は、トナーの耐久性が低下しやすい。

【0037】エステルワックスを3~40重量部（より好ましくは、5~35重量部）含有しているトナー粒子で感光体上にトナー像を現像した後、該静電荷像保持体上のトナー像を中間転写体に転写し、電圧が印加されている転写ローラーを転写材に接触させ、該中間転写体上のトナー像を該転写材へ静電転写し、該転写材上のトナー像を、加熱加圧手段によって該転写材に加熱定着するフルカラー画像形成方法においても、感光体上又は中間転写体上へのトナー融着又はフィルミングの発生が抑制されている。

【0038】本発明に用いられる結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレンー（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体を利用することが出来る。直接重合法によりトナー粒子を得る方法においては、ビニル系単量体が好ましく用いられる。具体的にはスチレン、*o*（*m*，*p*）ーメチルスチレン、*m*（*p*）ーエチルスチレンの如きスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2ーエチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または出版物ポリマーハンドブック第2版I I IーP 139~192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス温度（*T_g*）が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性やトナーの耐久安定性が低下しやすく、一方75℃を超える場合は定着温度が高くなる。特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色性が低下し、色再現性が低下し、更にOHPフィルム画像の透明性が低下する。

【0039】結着樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエンで20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターで抽出液からトルエンを留去せしめ、更にエステルワックスは溶解するが結着樹脂は溶解し得ない有機溶剤（例えばクロロホルム等）を加え十分洗浄を行った後、テトラヒドロフラン（THF）に可溶した溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-80

1、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する方法が挙げられる。得られたTHF可溶樹脂成分は、数平均分子量（*M_n*）は、5000~1,000,000で有り、重量平均分子量（*M_w*）と数平均分子量（*M_n*）の比（*M_w*/*M_n*）は、2~100を示すものが好ましい。

【0040】本発明においては、特にエステルワックスが結着樹脂で内包化せしめることが好ましい。このために極性樹脂をトナー粒子に添加せしめることが有効である。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、結着樹脂または単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、結着樹脂を形成する単量体過度の架橋反応が起き、混色性が低下するため好ましくない。

【0041】本発明に用いられる黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0042】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0043】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ベリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0044】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0045】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHPフィルム上の

13

透明性、フィルム上の透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部当り1~20重量部一般に用いられる。

【0046】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部当り40~150の重量部一般に用いられる。

【0047】トナーの摩擦帯電特性を安定化するために使用する荷電制御剤としては、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系媒体中への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系制御剤としてサリチル酸アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレール等が利用できる。ポジ系制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5~10重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアと摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0048】直接重合方法でトナー粒子を生成する場合には、重合開始剤として例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20重量%使用される。重合開始剤の種類は、重合方法により異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0049】重合度を制御するため架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0050】本発明のトナー粒子を製造する方法としては、結着樹脂、エステルワックス、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散

14

機を用い均一に分散せしめた後、機械的粉碎又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉碎せしめた後、更に分級工程を経て粒度分布をシャープ化せしめトナー化する所謂粉碎方法によるトナーの製造方法の他に、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0051】粉碎法を用いトナー粒子を製造する方法においては、トナーの形状を制御することが極めて困難であり、また熔融スプレー製造法においては、広い粒度分布を有するものが生成しやすく、更に製造時において特に熔融工程での過大のエネルギーを消費するためエネルギー利用率の点からも好ましくない。

【0052】分散重合方法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択幅が狭いことや有機溶剤を使用するため発生する廃溶剤の処理や製造工程での有機溶剤の引火性に関する点から、製造装置が複雑で煩雑化しやすい問題を有している。ソープフリー重合に代表される乳化重合方法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を悪化させやすい。

【0053】本発明に用いるトナーの製造方法は、比較的トナーの形状を均一にコントロールでき、容易にシャープな粒度分布が得られ、且つ3~8 μ mの小粒径の微粒子トナーが容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシート重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。本発明のトナー製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。単量体中にエステルワックス、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈

降が防止される程度の撹拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー一定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0054】懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～2.0重量部を使用することが好ましい。

【0055】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速撹拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0056】本発明のトナーとしては、形状係数SF-1の値が100～160、特に好ましくは100～150でトナーが好ましい。

【0057】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex II)に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0058】

【外8】

$$\text{形状係数}(SF-1) = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

〔式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。〕

【0059】形状係数SF-1は、トナー粒子の丸さの度合を示す。

【0060】トナーの形状係数SF-1が160より大きいトナーは、球形から徐々に不定形に近づき、それにつれて転写効率の低下が認められる。多種の転写材に対応させるために中間転写体を使用する場合、転写工程が実質2回行われるため、転写効率の低下はトナーの利用効率の低下を招く。更に最近のデジタルフルカラー複写機やデジタルフルカラープリンターにおいては、色画像原稿を予めB(ブルー)、G(グリーン)、R(レッド)フィルターを用い色分解した後、感光体上に20～70μmのドット潜像を形成しY(イエロー)、M(マゼンタ)、C(シアン)、B(ブラック)の各色トナーを用いて減色混合作用を利用し原稿又は色情報に忠実な多色カラー画像を再現する必要がある。この際感光体上又は中間転写体上には、Y、M、C、Bトナーが原稿やCRTの色情報に対応して多量にトナーが乗るため本発明に使用される各カラートナーは、極めて高い転写性が要求される。そのため、トナーの好転写性を維持するためにも前記エステルワックスが好ましく、更にトナーの形状係数SF-1が100～160であるトナーが好ましい。

【0061】更に高画質化のため微小な潜像ドットを忠実に現像するために、コーンカウンターにより測定された重量平均径が3μm～8μmで個数変動係数が35%以下のトナーが好ましい。重量平均径が3μm未満のトナーは、転写効率が低く、感光体や中間転写体上に転写残トナーが多く発生し、カブリ、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。トナーの重量平均径が8μmを超える場合には、解像性やドット再現性が低下し、また各部材への融着が起きやすく、トナーの個数変動係数が35%を超えると更にその傾向が強まる。

【0062】更に好ましいトナーは、図1に示す如く透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面測定方法でエステルワックスが核を形成し、外殻が結着樹脂で形成されているカプセル構造を有するトナーである。該トナー粒子の形態は、低い温度での定着性、トナーのプロッキング特性耐久性を満足するのに好ましい。内包化されない場合のトナーは、粉碎工程において特殊な凍結粉碎を利用しないと十分な微粉碎化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、場合によっては装置へのトナーの融着も発生し甚だ好ましくない。冷凍粉碎においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナーが吸湿した場合においてはトナーの製造時における作業性の低下を招き、時として乾燥工程を追

17

加することも必要となり、問題となる。エステルワックスを内包化せしめる具体的方法としては、重合し結着樹脂となる各種単量体と、より水系媒体中での極性が高い少量の極性樹脂又は単量体を併用せしめることで、分極の大きなエステル系ワックスであっても外殻結着樹脂で被覆したコアシェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより、

【0063】本発明においてトナーの断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトムを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断面形態を測定する。本発明においては、用いるエステルワックスと外殻を構成する樹脂との結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0064】本発明のトナーには、テフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム、炭化硅素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤；シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムの如き流動性向上剤；ケーキング防止剤；カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫の如き導電性付与剤等を外添することが好ましい。

【0065】特に、無機微粉体としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましい。該無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコンオイル、又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることが好ましい。

【0066】外添剤は、通常、トナー粒子100重量部に対して0.1~5重量部使用される。

【0067】本発明のトナーは、一成分系現像剤又は二成分系現像剤用トナーとして使用できる。

【0068】一成分系現像方法として、磁性体をトナー粒子中に含有せしめた磁性トナーを、マグネットを内包している現像スリーブを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、塗布ブレード、塗布ローラーまたはファブラシを用い、現像スリーブ上にて強制的に摩擦帯電し現像スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0069】一方、二成分系現像剤の場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用いる。使用されるキャリアとしては特に限定されるものではないが、主として、

18

鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン又はクロム元素を単独で生成した磁性キャリア、又は混合して生成した磁性フェライトキャリアが好ましい。飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールできる点からキャリア形状も重要である。たとえば球状、扁平、不定形などを選択し、更にキャリア表面の微細構造(たとえば表面凸凹性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法を用いられている。キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中に懸濁重合せしめ真球状分散キャリアを得る重合キャリアを得る方法なども利用することが可能である。

【0070】キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等が適用できる。

【0071】キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、などを単独或は複数で用いるのが適当である。

【0072】上記固着物質の使用量は、一般には総量でキャリアに対し0.1~30重量%(好ましくは0.5~20重量%)が好ましい。

【0073】これらキャリアの平均粒径は10~100μm、好ましくは20~50μmを有することが好ましい。

【0074】例えば、Cu-Zn-Feの3元系のフェライト粒子の表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の組み合わせ(例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；などを90:10~20:80、好ましくは70:30~30:70の比率)の混合物としたもので、0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%コーティングし、250メッシュパス、400メッシュオンのキャリア粒子が70重量%以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアである。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(10:90~90:10)が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル(20:80~80:20)、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(20~60:5~3

0:10~50)が例示される。

【0075】上記コートフェライトキャリアは、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0076】トナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像材中のトナー濃度として、2重量%~15重量%、好ましくは4重量%~13重量%とすると通常良好な結果が得られる。

【0077】磁性キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000})は30乃至300emu/cm³であることが好ましい。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm³であることがよい。300emu/cm³より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm³未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0078】トナーの定着性、耐オフセット性、混色領域及び透明性は、下記の如く評価する。

【0079】1) 定着性、耐オフセット性、混色領域について

トナーの未定着画像は市販の複写機によって作成する。

【0080】トナーが黒トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラー外部定着器によって、定着性及び耐オフセット性の評価をする。

【0081】さらにモノカラートナーまたはフルカラー用トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラー外部定着器、又は、キヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500の定着器を用い、若干のオイルを均一に定着ローラーに塗布(例えば0.02g/A4サイズ)し、定着性、耐オフセット性、混色領域の評価をし、かつ、透明性評価のための定着画像を得る。

【0082】この時のローラー材質としては、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂又はゴムの表面層を有するものを使用する。

【0083】熱ローラー外部定着機として、ローラー直径が約60mmの上部ローラー及び下部ローラーを有するものを使用し、定着条件としては、転写材が例えばSK紙(日本製紙社製)の場合にはニップ6.5mm、プロセススピード105mm/secとし、80℃から230℃の温度範囲内で5℃おきに温調をかけて行う。

【0084】転写材が例えばOHPシート(商品名CG3300, 3M社製)の場合には、ニップ6.5mm、プロセススピード25mm/secとし、温度150℃で定着をおこなう。

【0085】定着性は定着画像(低温オフセットした画像も含む)を50g/cm²の荷重をかけシルボン紙[Lenz Cleaning Paper "das per (R)" (Ozu Paper Co. Ltd)]で擦り、擦り前後の濃度低下率が10%未満にな

る温度を定着開始点とする。

【0086】耐オフセット性は、目視でオフセットのなくなる温度を低温オフセット始点とし、温度を上げ、オフセットのでない最高温度を高温オフセット終点とする。

【0087】さらに混色領域は、非オフセット領域にある画像をハンディ光沢計グロスチェッカIG-310(堀場製作所製)を用いてグロスを測定し、グロス値7以上最高値までと定義し領域を決定する。

【0088】2) 透明性について

得られた定着画像の各画像濃度に対する透過率及び曇価(ヘイズ)を測定し、画像濃度1.2での数値を用い、透明性を評価した。以下に透過率とヘイズの測定方法を述べる。

【0089】透過率の測定は、島津自記分光光度計UV2200(島津製作所社製)を使用し、OHPフィルム単独の透過率を100%とし、

マゼンタトナーの場合: 650nm

シアントナーの場合: 500nm

イエロートナーの場合: 600nm

での最大吸収波長に於ける透過率を測定する。

【0090】ヘイズ測定は、ヘイズメーターNDH-300A(日本発色工業社製)を用いて測定する。

【0091】

【実施例】図2を参照しながら、本発明の画像形成方法をより具体的に説明する。

【0092】図2に示す装置システムにおいて、現像器4-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方法等によって感光体1に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体1上に形成される。感光体1はa-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体1は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0093】感光体1としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0094】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0095】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにく

い。

【0096】本発明において、帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体1とは非接触である方式と、ローラー等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図1に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0097】帯電ローラー2は、中心の芯金2bとの外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラー2は、感光体1面に押圧力をもって圧接され、感光体1の回転に伴い従動回転する。

【0098】帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重畳したものをを用いた時には、交流電圧 $=0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 $=50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $=\pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $=\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0099】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0100】接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレード材料としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、P V D C（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0101】感光体上のトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体5に転写される。感光体上のトナー像は、中間転写体5を介さずに直接転写材へ転写するシステムであっても良い。

【0102】中間転写体5は、パイプ状の導電性芯金5bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層5aからなる。芯金5bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたものであっても良い。

【0103】中抵抗の弾性体層5aは、シリコンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、E P D M（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如く導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0104】中間転写体5は感光体1に対して並行に軸受けさせて感光体1の下面部に接触させて配設しており、感光体1と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0105】感光体1の面に形成担持された第1色のトナー像が感光体1と中間転写体5とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体5に対する印加転写バイ

アスで転写ニップ域に形成された電界によって中間転写体5の外面对して順次に中間転写されていく。

【0106】必要により、着脱自在なクリーニング手段10により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体5の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段10は、中間転写体表面から離される。

【0107】中間転写体5に対して並行に軸受けさせて中間転写体5の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段は例えば転写ローラー7であり、中間転写体5と同じ周速度で矢示の時計方向に回転する。転写ローラー7は直接中間転写体5と接触するように配置されていても良く、またベルト等が中間転写体5と転写ローラー7との間に接触するように配置されても良い。

【0108】転写ローラー7は、中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものである。

【0109】本発明に用いられる中間転写体及び転写ローラーとしては、一般的な材料を用いることが可能である。本発明においては中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラーへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラーの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0110】中間転写体及び転写ローラーの硬度は、J I S K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、 $10 \sim 40$ 度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラーの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く $41 \sim 80$ 度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラーの硬度が逆になると、転写ローラー側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0111】転写ローラー7は中間転写体5と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材6は中間転写体5と転写ローラー7との間に搬送されると同時に、転写ローラー7にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体5上のトナー像が転写材6の表面側に転写される。

【0112】転写用回転体の材質としては、帯電ローラーと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧が $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ である。

【0113】例えば、転写ローラー7の導電性弾性層7bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレンジエン系三元共重合体（E P D M）等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつく

られている。芯金7aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ が好ましい。

【0114】次いで転写材6は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器11へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0115】エステルワックスの調製

ジムロート還流器、Dean-Stark水分離器を備えた4つ口フラスコ反応装置にベンゼン1740重量部、長鎖アルキルカルボン酸成分1300重量部、長鎖アルキルアルコール成分1200重量部、さらにp-トルエンスルホン酸120重量部を加え十分攪拌し溶解後、5時間還流せしめた後、水分離器のバルブを開け、共沸留去を行った。共沸留去後炭酸水素ナトリウムで十分洗浄後、乾燥しベンゼンを留去した。得られた生成物*

10

表1

	エステル化合物の含有割合 (重量%)									融点 (°C)	硬度	Mw	Mn
	(注) C32	C34	C36	C38	C40	C42	C44	C46	その他				
エステルワックス (A)	0	0	0	5.5	11.0	21.0	60.0	1.5	1.0	73.8	1.3	630	490
エステルワックス (B)	0	0	0	3.9	13.8	27.0	52.0	2.2	1.1	73.2	1.2	620	490
エステルワックス (C)	10.0	29.1	51.0	5.9	1.7	0	0	0	2.3	65.7	1.1	610	400
エステルワックス (D)	0	0	0	0.3	6.0	16.4	75.0	0.5	1.8	74.5	1.8	630	500
エステルワックス (E)	1.3	2.6	9.0	21.0	63.0	0.7	0	0	2.5	69.8	1.6	660	440
エステルワックス (F)	0	0	0	1.4	5.1	12.9	80.0	0.3	0.3	74.7	1.4	660	520
エステルワックス (G)	0	1.9	14.4	24.7	56.0	1.1	0	0	1.9	69.1	1.2	650	430
エステルワックス (H)	0	0.1	6.0	19.6	70.0	1.9	0	0	2.4	70.1	1.1	570	450

(注) エステル化合物のトータルの炭素数を示す。

【0120】比較エステルワックス(a)の調製

ベヘニン酸及びベヘニルアルコールの配合量を減らし、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量が全て、50重量%未満の比較エステルワックス(a)を調製した。比較エステルワックス(a)のデータを表2に示す。

【0121】比較エステルワックス(b)の調製

*を再結晶後、洗浄し精製してエステルワックスを得た。各エステルワックスは、長鎖アルキルカルボン酸の種類及び量と、長鎖アルキルアルコールの種類及び量とを変更することにより調製した。

【0116】各エステルワックスのデータを表1に示す。

【0117】長鎖アルキルカルボン酸成分

パルミチン酸 ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$)

ステアリン酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)

アラキデン酸 ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$)

ベヘニン酸 ($\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$)

リグノセリン酸 ($\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$)

【0118】長鎖アルキルアルコール成分

パルミチルアルコール ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$)

ステアリルアルコール ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$)

アラキデルアルコール ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$)

ベヘニルアルコール ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$)

【0119】

【表1】

酸成分としてベヘニン酸のみを使用し、アルコール成分としてベヘニルアルコールのみを使用して比較エステルワックス(b)を調製した。比較エステルワックス(b)のデータを表2に示す。

【0122】

【表2】

表2

	エステル化合物の含有割合 (質量%)									融点 (°C)	硬度	Mw	Mn
	C32	C34	C36	C38	C40	C42	C44	C46	その他				
比較エステル ワックス (a)	0	0	5.2	5.8	13.8	27.0	40.0	2.7	5.5	72.9	1.3	690	460
比較エステル ワックス (b)	0	0	0	0	0	0	100	0	0	76.7	1.9	-	-

【0123】実施例1

シアントナーを、次の如くして調製した。高速攪拌装置
TK-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中にイオン
交換水710重量部と0.1モル/リットル- Na_3P
 O_4 水溶液450重量部を添加し回転数を12000rpm*

10*pmに調製し、65℃に加温せしめた。ここに1.0モ
ル/リットル- CaCl_2 水溶液68重量部を徐々に添
加し微小な難水溶性分散安定剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含
む水系分散媒体を調製した。

【0124】

スチレン単量体 165重量部
n-ブチルアクリレート単量体 35重量部
シアン着色剤 (C. I. ピグメントブルー15:3) 14重量部
極性樹脂 [飽和ポリエステル (テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビ
スフェノールA、酸価15、ピーク分子量6000)] 10重量部
負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物) 2重量部
エステルワックス (A) 60重量部

【0125】上記混合物をアトライターを用い3時間分
散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス
(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を添加
した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、回
転数12000rpmを維持しつつ15分間造粒した。
その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変
え、内温を65℃のままで回転数2000rpmで重合を
10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希
塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。更に洗浄し乾
燥を行い重量平均径は、6 μm であり、個数分布におけ
る変動係数が23%であり、SF-1が115である電
気絶縁性のシアントナーを得た。得られたシアントナー※

※の断面写真の模式図を図1に示す。エステルワックスが
外殻樹脂 (Mw61000、Mn14500) で覆われ
た構造を示していた。

【0126】実施例2~4

着色剤をC. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピ
グメントレッド202、グラフトカーボンブラックに変
え、実施例1と同様にして電気絶縁性イエロートナー、
電気絶縁性マゼンタトナー及び電気絶縁性ブラックトナ
ーを得た。各色トナーの物性を下記表3に示す。

【0127】

【表3】

表3

		重量平 均粒径 (μm)	個数分 布にお ける変 動係数 (%)	SF-1	結着剤 100重量部 に対するエ ステルワッ ックスの含有 量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
						Mw	Mn	
実施例 1	シアント ナー	6.0	23	115	28	61000	14500	10^{14} 以上
実施例 2	イエロー トナー	6.3	28	114	28	60000	13500	10^{14} 以上
実施例 3	マゼンタ トナー	6.2	25	113	28	62000	14000	10^{14} 以上
実施例 4	ブラック トナー	6.1	24	110	28	63000	13800	10^{14} 以上

【0128】実施例5

図2に実施例5に用いられる画像形成装置の断面図を示
す。感光体1は、基材1a上に有機光半導体を有する感

光層1bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転す
る帯電ローラー2 (導電性弾性層2a、芯金2ba) に
より感光体1上に約-600Vの表面電位に帯電させ

る。露光3は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が -100V 、暗部電位が -600V の静電荷像が形成される。複数の現像器4-1、4-2、4-3、4-4を用いイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーまたはブラックトナーを感光体1上に反転現像方法を用いトナー像を得た。該トナー像は、一色毎に中間転写体5（弾性層5a、支持体としての芯金5b）上に転写され中間転写体5上に四色の色重ね顔色像が形成される。感光体1上の転写材トナーはクリーナー部材8により、

残トナー容器9中に回収される。
 【0129】球形形状のトナーは、不定形トナーより転写効率が低い為、簡単なバイアスローラー又はクリーナー部材のない系においても問題が発生しにくい。中間転写体5は、パイプ状の芯金5b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリル-ブタジエンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層5bをコーティングした。該コート層5bの硬度は、JIS K-6301に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体1から中間転写体5への転写に必要な転写電流は約 $5\mu\text{A}$ であり、これは電源より $+500\text{V}$ を芯金5b上に付与することで得られた。中間転写体5から転写材6へトナーを転写後に中間転写表面をクリーナー部材10でクリーニングしてもよい。直径20mmの転写ローラー7は直径10mmの芯金7b上にカーボンの導電性付与部材をエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層7aを有し、弾性層7aの体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、JIS K-6301基準の硬度は35度の値を示すものを用いた。転写ローラーには電圧を印加して $15\mu\text{A}$ の転写電流を流した。中間転写体5から転写材6にトナーを一括転写させる際の転写ローラー7上の汚染トナーは、クリーニング部材としてファブラスクリーナーかクリーニング部材レス系が一般的に用いられるが、本発明においては、トナーの形状係数 $SF-1$ を $100 \sim 160$ （より好ましくは $100 \sim 150$ 、さらに好ましくは $100 \sim 125$ ）とすることで高転写効率のためクリーニング部材レス系を採用することができた。

【0130】実施例1～4で得られたシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーのそれぞれに疎水性酸化チタン微粒子を2wt%外添し流動性に優れたシアントナーを得た。得られたシアントナー6重量部と、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の樹脂コート磁性フェライトキャリア94重量部とを混合して二成分系現像剤を調製した。

【0131】調製した各色の二成分系現像剤を、それぞ

れ図2に示す現像器4-1、4-2、4-3及び4-4に導入し、磁気ブラシ現像方により上述の画像形成条件で各色トナーのトナー像を形成した。各色のトナー像のトナーは、 -15 乃至 $-18\mu\text{C/g}$ の摩擦電荷量を有していた。感光体1上から各色トナー像を逐次中間転写体5へ転写し、中間転写体5上の4色のトナー像を坪量 199g/m^2 の転写材（普通紙）へ転写し、転写剤上の4色のトナー像を加熱加圧定着手段11により熱定着をおこなった。

【0132】中間転写体5から転写材へトナー像が転写された後、逐次クリーニング手段10によって中間転写体5上をクリーニングした。

【0133】この時の感光体1から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95%～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は99%となり、総合的に94.1%～97.0%と高い転写効率を示した。

【0134】混色性に優れ、且つ中抜けのない高画質の画が得られた。更に両面画像を形成させたが、転写材の表裏面共にオフセットの発生は認められなかった。5万枚の耐久試験も行ったが、初期と耐久後の画像濃度に変化はなく、各部材へのトナー融着も発生が認められなかった。

【0135】実施例6

実施例1乃至4で調製したシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーを使用して実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、中間転写体を介さずに感光ドラムから転写材へ転写する方式のキヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500に導入し、単色モード及びフルカラーモードでそれぞれ普通紙及びOHPフィルム上に未定着画像を形成した。フッ素樹脂表面層を有する直径60mmの上部ローラー及びフッ素樹脂表面層を有する直径60mmの下部ローラーを具備している熱ローラー外部定着機を使用して、普通紙上の未定着画像の定着性を温度 $80 \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲で評価した。OHPフィルム上の未定着画像は温度 150°C で熱ローラー外部定着機を使用して定着した。

【0136】評価結果を表8乃至10に示す。

【0137】比較例1乃至4

エステルワックス（A）のかわりにパラフィンワックス（Mw550）を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にしてシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表4に示す。

【0138】

【表4】

表4

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	SF-1	結着樹脂100重量部に対するパラフィンワックスの含有量(重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
						Mw	Mn	
比較例1	シアントナー	6.3	30	112	28	60500	14000	10^{14} 以上
比較例2	イエローナー	6.4	27	111	28	59500	13000	10^{14} 以上
比較例3	マゼンタナー	6.7	26	114	28	61500	13500	10^{14} 以上
比較例4	ブラックナー	6.2	23	117	28	62500	13100	10^{14} 以上

【0139】得られた各色トナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8乃至10に示す。

【0140】比較例5乃至8

エステルワックス(A)のかわりにポリエチレンワックス*20

*ス(Mw1000)を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にしてシアントナー、イエローナー、マゼンタナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表5に示す。

【0141】

【表5】

表5

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	SF-1	結着樹脂100重量部に対するポリエチレンワックスの含有量(重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
						Mw	Mn	
比較例5	シアントナー	6.6	33	121	28	63000	16000	10^{14} 以上
比較例6	イエローナー	6.7	35	120	28	62000	15000	10^{14} 以上
比較例7	マゼンタナー	6.8	34	118	28	60500	13500	10^{14} 以上
比較例8	ブラックトナー	6.3	31	119	28	61500	14000	10^{14} 以上

【0142】得られた各色トナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8乃至10に示す。

【0143】比較例9乃至12

エステルワックス(A)のかわりにポリプロピレンワックス(Mw1100)を使用することを除いて実施例1

乃至4と同様にしてシアントナー、イエローナー、マゼンタナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表6に示す。

【0144】

【表6】

表6

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	SF-1	結着樹脂 100 重量部に対するポリプロピレンワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
						Mw	Mn	
比較例 9	シアントナー	6.5	35	119	28	63000	15500	10^{14} 以上
比較例 10	イエロートナー	6.6	34	118	28	62500	15000	10^{14} 以上
比較例 11	マゼンタトナー	6.9	34	117	28	61000	13500	10^{14} 以上
比較例 12	ブラックトナー	6.7	35	120	28	62000	14500	10^{14} 以上

【0145】得られた各色トナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8乃至10に示す。

【0146】比較例13乃至16

エステルワックス (A) のかわりに式 R₃ - COO - (CH₂ - CH₂)_n - OOC - R₄ [式中、R₃ 及び R₄ は炭素数 19 乃至 29 の直鎖状アルキル基を示し、*

* n は整数を示す] で示されるエステル化合物を主成分とするモンタン系エステルワックス E (ヘキスト社製) を使用することを除いて実施例 1 乃至 4 と同様にしてシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表 7 に示す。

【0147】

【表7】

表7

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	SF-1	結着樹脂 100 重量部に対するモンタン系エステルワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
						Mw	Mn	
比較例 13	シアントナー	6.6	27	111	28	60500	15000	10^{14} 以上
比較例 14	イエロートナー	6.3	28	115	28	61000	15500	10^{14} 以上
比較例 15	マゼンタトナー	6.2	23	113	28	61500	14700	10^{14} 以上
比較例 16	ブラックトナー	6.4	29	114	28	60500	14200	10^{14} 以上

【0148】得られた各色トナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8乃至10に示す。

【0149】比較例17

エステルワックス (A) の使用量を 4 重量部に変えることを除いて、実施例 1 と同様にしてシアントナーを調製した。得られたシアントナーにおいては、結着樹脂 100 重量部当りエステルワックス (A) の含有量は 1.9 重量部であった。

【0150】得られたシアントナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8及び10に示す。

【0151】比較例18

エステルワックス (A) の使用量を 110 重量部に変えることを除いて、実施例 1 と同様にしてシアントナーを調製した。得られたシアントナーにおいては、結着樹脂 100 重量部当りエステルワックス (A) の含有量は 5.2 重量部であった。

【0152】得られたシアントナーを使用して、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8及び10に示す。

【0153】比較例19

エステルワックス (A) のかわりに比較エステルワックス (a) を使用することを除いて、実施例 1 と同様にしてシアントナーを調製し、実施例5と同様にして磁気ブ

ラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8及び10に示す。

【0154】比較例20

エステルワックス(A)のかわりに比較エステルワックス(b)を使用することを除いて、実施例1と同様にし*

*てシアントナーを調製し、実施例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表8及び10に示す。

【0155】

【表8】

表8

実施例8		OHPフィルムにおける 定着画像の透過率(%)	OHPフィルムにおける 定着画像のヘイズ
	実施例1の シアントナー	68	29
	実施例2の イエロートナー	64	33
	実施例3の マゼンタトナー	66	31
	比較例1 (シアントナー)	31	65
	比較例2 (イエロートナー)	27	69
	比較例3 (マゼンタトナー)	29	67
	比較例5 (シアントナー)	19	73
	比較例6 (イエロートナー)	15	77
	比較例7 (マゼンタトナー)	18	75
	比較例9 (シアントナー)	18	72
	比較例10 (イエロートナー)	14	76
	比較例11 (マゼンタトナー)	16	74
	比較例13 (シアントナー)	33	67
	比較例14 (イエロートナー)	29	70
	比較例15 (マゼンタトナー)	32	69
	比較例17 (シアントナー)	(上部ローラへOHPフィルムがまきついてしまった)	(上部ローラへOHPフィルムがまきついてしまった)
	比較例18 (シアントナー)	39	55
	比較例19 (シアントナー)	51	51
	比較例20 (シアントナー)	64	35

【0156】

【表9】

表9

	フルカラーモードにおける混色性		
	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	混色温度範囲
実施例8 (実施例1のシアントナー 実施例2のイエロートナー 実施例3のマゼンタトナー 実施例4のブラックトナー	130	210	140~190°C
比較例A (比較例1のシアントナー 比較例2のイエロートナー 比較例3のマゼンタトナー 比較例4のブラックトナー	130	210	140~190°C
比較例B (比較例5のシアントナー 比較例6のイエロートナー 比較例7のマゼンタトナー 比較例8のブラックトナー	140	220	150~200°C
比較例C (比較例9のシアントナー 比較例10のイエロートナー 比較例11のマゼンタトナー 比較例12のブラックトナー	145	225	155~205°C
比較例D (比較例13のシアントナー 比較例14のイエロートナー 比較例15のマゼンタトナー 比較例16のブラックトナー	130	200	140~175°C

【0157】

* * 【表10】

表10

	定着性 定着開始点 (°C)	耐オフセット性		
		低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	非オフセット温度範囲 (°C)
実施例1のシアントナー	130	130	210	80
比較例1のシアントナー	135	130	210	80
比較例5のシアントナー	145	140	220	80
比較例9のシアントナー	150	145	225	80
比較例13のシアントナー	135	130	200	70
比較例17のシアントナー	130	130	145	15
比較例18のシアントナー	130	130	220	90
比較例19のシアントナー	135	130	210	80
比較例20のシアントナー	130	130	210	80

【0158】 実施例7乃至13

50 エステルワックス (B) 乃至 (H) を使用することを除

いて実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施
例5と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調
製し、実施例6と同様にして評価した。結果を表11及*

表11

実施例	エステルワックス	OHPフィルムにおける 定着画像の透過率(%)	OHPフィルムにおける 定着画像のヘイズ
7	B	65	32
8	C	64	33
9	D	71	26
10	E	68	28
11	F	73	23
12	G	66	31
13	H	69	27

【0160】

※ ※ 【表12】

表12

実施例	エステルワックス	定着性	耐 オ フ セ ッ ト 性		
		定着開始点 (°C)	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	非オフセット温度範囲 (°C)
7	B	130	130	210	80
8	C	130	130	200	70
9	D	130	130	210	80
10	E	130	130	205	75
11	F	130	130	210	80
12	G	130	130	205	75
13	H	130	130	205	75

【0161】

【発明の効果】本発明のトナーは、上記特定のエステルワックスを含有することにより、OHPフィルムの定着画像の透明性の向上が図れ、定着性や耐オフセット性に優れ、カラー画像又はフルカラー画像形成に非常に好適なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のトナー断層を示す模式図である。

【図2】本発明に好適な画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図3】エステルワックスのガスクロマトグラムの一例

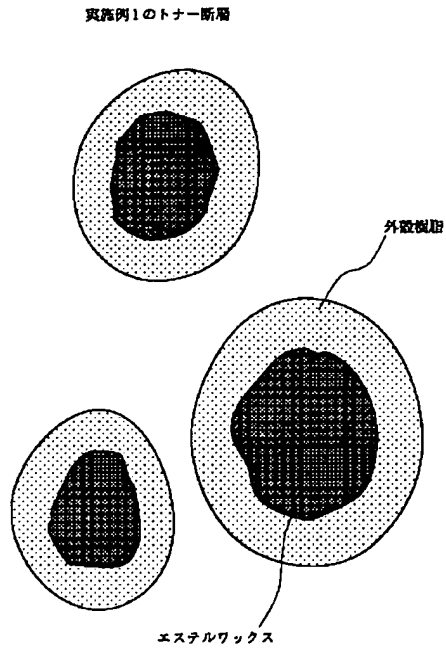
を示す図ある。

【図4】エステルワックス(A)のガスクロマトグラムを示す図ある。

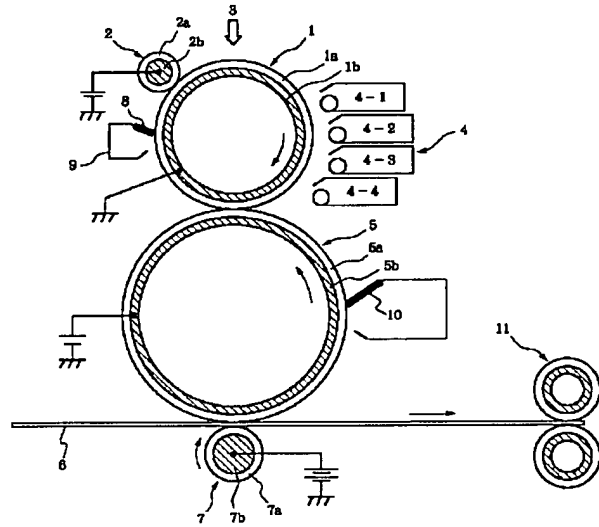
【符号の説明】

- 1 感光体（静電潜像保持体）
- 2 帯電ローラー
- 3 露光
- 4 4色現像器（4-1, 4-2, 4-3, 4-4）
- 5 中間転写体
- 6 転写材
- 7 転写ローラー

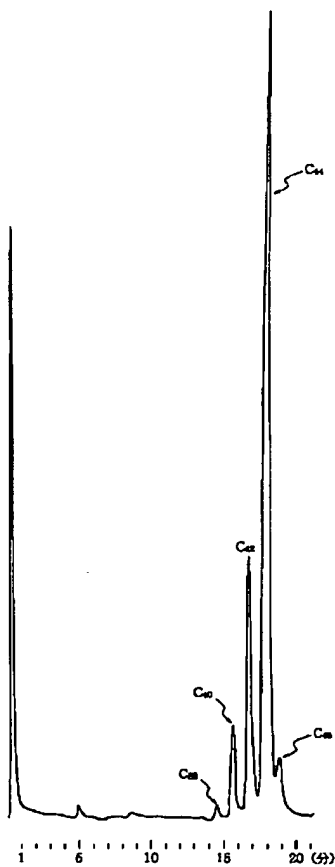
【図 1】



【図 2】

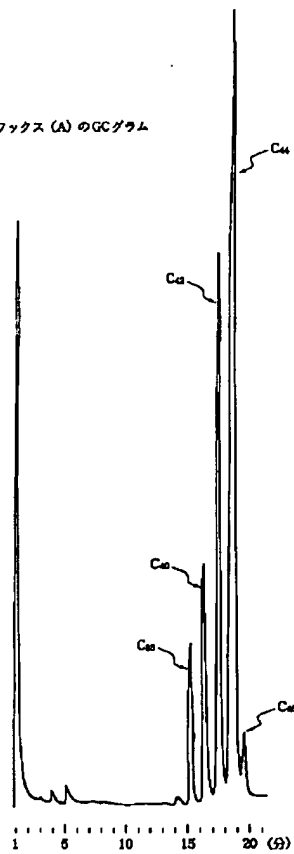


【図 3】



【図 4】

エステルワックス (A) の GC グラム



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/18				

(72)発明者 千葉 建彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内